

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-309185  
(P2002-309185A)

(43)公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

|                          |      |              |                        |
|--------------------------|------|--------------|------------------------|
| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I          | テームト <sup>*</sup> (参考) |
| C 0 9 J 4/02             |      | C 0 9 J 4/02 | 4 J 0 4 0              |
| 175/14                   |      | 175/14       |                        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-114982(P2001-114982)

(22)出願日 平成13年4月13日 (2001. 4. 13)

(71)出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号  
梅田スカイビル タワーイースト

(72)発明者 松浪 斉

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合  
成化学工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 鈴木 初彦

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合  
成化学工業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物

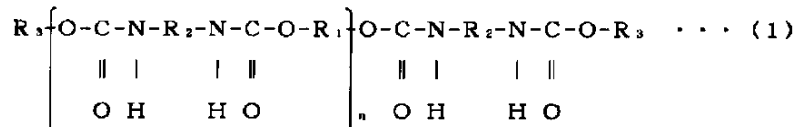
(57)【要約】

【課題】 紫外線等の活性エネルギー線で硬化する粘着剤組成物、特に自動車ボディ等の保護フィルム用に有用な活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物を提供すること。

【解決手段】 水添ポリブタジエンポリオール (a1) とポリイソシアネート (a2) との反応物の末端イソシアネート基含有化合物に、水酸基含有 (メタ) アクリレート (a3) を反応させて得られる、特定構造のウレタン (メタ) アクリレート系樹脂 [A] と、炭素数6以上の脂肪族又は脂環族アルキルアクリレート [B] を含んでなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水添ポリブタジエンポリオール（a1）とポリイソシアネート（a2）との反応物の末端イソシアネート基含有化合物に、水酸基含有（メタ）アクリレート（a3）を反応させて得られる、下記一般式（1）\*



ここで、R<sub>1</sub>は水添ポリブタジエンポリオール（a1）の両端ウレタン結合残基、R<sub>2</sub>はポリイソシアネート（a2）の両端ウレタン結合残基、R<sub>3</sub>は水酸基含有（メタ）アクリレート（a3）のウレタン結合残基で、nは1以上の整数である。

【請求項2】 ウレタン（メタ）アクリレート系樹脂〔A〕として、nが2～5のウレタンアクリレート系樹脂を用いることを特徴とする請求項1記載の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線等の活性エネルギー線で硬化し粘着機能を発現する粘着剤組成物、特に自動車ボディ等の保護フィルム用に有用な活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近時その需要が増加しつつある自動車ボディ等の保護フィルムに用いる粘着剤としては、自動車ボディ塗膜に剥離を起こしたり傷をつけたりすることがないことが要請されると共に、屋外での保管等が多いことから耐候性も必要である。従来より、かかる粘着剤としてはアクリル系樹脂やゴム系樹脂が多用されているが、基材との密着性や耐候性とのバランスの点で一長一短があり、その改善が必要である。又、従来のアクリル系樹脂やゴム系樹脂は通常溶剤型のものであるため、環境問題の点からも対応の余地がある。

【0003】一方、ごく短時間の紫外線等の照射により硬化が完了するという優位性から、活性エネルギー線硬化型の接着剤あるいは粘着剤の検討がなされている。例えば特開平6-184498号公報では、（メタ）アクリル酸及びカルボキシル含有（メタ）アクリレートからなる群から選ばれた少なくとも1種とポリウレタンポリ（メタ）アクリレートからなる硬化型接着剤組成物が開示されている。かかる接着剤組成物は、電子線硬化することにより、フィルムに対する接着強度が発揮され、ラミネート用接着剤として用いられることが開示されている。又、特開平11-189762号公報では、ポリエ

\*で示されるウレタン（メタ）アクリレート系樹脂〔A〕と、炭素数6以上の脂肪族又は脂環族アルキルアクリレート〔B〕を含んでなることを特徴とする活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

## 【化1】

※ステルポリオールとポリイソシアネート及びモノヒドロキシアルキルアクリレートからなるウレタンアクリレートと反応性希釈剤からなる樹脂組成物が粘着シート基材用樹脂組成物として用いられることが開示されている。更に、特開平4-183770号公報では、水添ポリブタジエンポリオールとポリイソシアネートの反応物中の水酸基にアクリレートを反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーと単官能（メタ）アクリレートを含有してなる放射線硬化型粘着剤組成物が開示されている。

## 【0004】

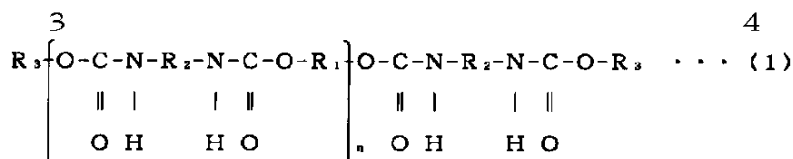
【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者等は、上記公報開示技術も含めてこれまで知られている活性エネルギー線硬化型の樹脂組成物を、上記の保護フィルム用粘着剤に適用すべく検討を行ったが、基材との接着性と耐候性とのバランスがほどよく取れたものはなく、その開発が望まれているところである。本発明ではこのような背景下において、基材との接着性と耐候性のバランスに優れ、各種保護フィルムに用いる粘着剤として有用な活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】しかるに本発明者等は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、水添ポリブタジエンポリオール（a1）とポリイソシアネート（a2）との反応物の末端イソシアネート基含有化合物に、水酸基含有（メタ）アクリレート（a3）を反応させて得られる、下記一般式（1）で示されるウレタン（メタ）アクリレート系樹脂〔A〕と、炭素数6以上の脂肪族又は脂環族アルキルアクリレート〔B〕を含んでなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物、特にウレタン（メタ）アクリレート系樹脂〔A〕として、nが2～5のウレタン（メタ）アクリレート系樹脂を用いる場合、上記目的に合致することを見出し、本発明を完成した。

## 【0006】

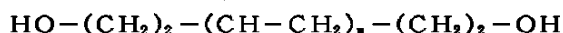
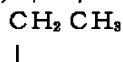
## 【化2】



ここで、 $R_1$ は水添ポリブタジエンポリオール(a1)の両端ウレタン結合残基、 $R_2$ はポリイソシアネート(a2)の両端ウレタン結合残基、 $R_3$ は水酸基含有(メタ)アクリレート(a3)のウレタン結合残基で、 $n$ は1以上の整数である。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるウレタン(メタ)アクリレート系樹脂[A]は上記一般式(1)で示される構造式のものであり、水添ポリブタジエンポリオール(a1)とポリイソシアネート(a2)との反応物の末端イソシアネート\*



... (2)

ここで、 $m$ は3~110の整数である。

【0010】本発明においては、必要に応じて水添ポリブタジエンポリオール(a1)以外にその他のポリオールを併用しても良く、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ポリブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA、ポリカプロラクトン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ポリトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、アラビトール、キシリトール、ガラクトトール、グリセリン、ポリグリセリン、ポリテトラメチレングリコール等の多価アルコールや、ポリエチレンオキサ이드、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオール、該多価アルコール又はポリエーテルポリオールと無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アジピン酸、イソフタル酸等の多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオール、カプロラクトン変性ポリテトラメチレンポリオール等のカプロラクトン変性ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール等が挙げられる。

【0011】ポリイソシアネート(a2)としては、特に限定されることなく、例えば芳香族系、脂肪族系、脂環式系等のポリイソシアネートが挙げられ、中でもトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネ

\*基含有化合物に、水酸基含有(メタ)アクリレート(a3)を反応させて得られるものであればよい。

【0008】本発明で使用する水添ポリブタジエンポリオール(a1)は、下記一般式(2)で示されるもので、その分子量が300~6000、好ましくは500~3000のものが有用である。又、ヨウ素価は0~50、好ましくは0~20で、水酸基価は15~400KOHmg/g、好ましくは30~250KOHmg/gが適当である。

【0009】

20※ート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、変性ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン等のジイソシアネート或いはこれらの3量体等が好適に用いられる。該ポリイソシアネート化合物(a2)の分子量は水酸基との反応性の点から150~700が好ましい。

【0012】水酸基含有(メタ)アクリレート(a3)としては、特に限定されることなく、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、4-ブチルヒドロキシ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でもアルキル基の炭素数が2~20のアルキル(メタ)アクリレートが粘着性、耐候性の点で有用である。

【0013】本発明で使用するウレタン(メタ)アクリレート系樹脂[A]の製法については、反応制御の安定性と製造時間の短縮の観点から、水添ポリブタジエンポ

リオール (a1) とポリイソシアネート (a2) を反応させて、末端イソシアネート基含有化合物を得た後、次いで該末端イソシアネート基含有化合物に、水酸基含有 (メタ) アクリレート (a3) を反応させる方法が用いられる。

【0014】上記方法において、水添ポリブタジエンポリオール (a1) とポリイソシアネート (a2) を  $k : k+1$  (モル比) ( $k$  は1以上の整数である。) の反応モル比で反応させた後、更に、該末端イソシアネート基含有化合物に水酸基含有 (メタ) アクリレート (a3) を1:2の反応モル比で反応させることが好ましい。これらの反応においては、反応を促進する目的でジブチルチンジラウレート等の触媒を用いることも好ましい。

【0015】かくしてウレタン (メタ) アクリレート系樹脂 [A] が得られるが、本発明ではウレタン (メタ) アクリレート系樹脂 [A] の重量平均分子量が5,000~100,000であることが好ましく、更には10,000~30,000であることが好ましい。かかる重量平均分子量が5,000未満では粘着性が低くなり、100,000を越えると塗工性が悪くなり好ましくない。

【0016】尚、上記の重量平均分子量とは、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー (昭和電工社製、「Shodex GPC system-11型」) に、カラム: Shodex GPC KF-806L (排除限界分子量:  $2 \times 10^7$ 、分離範囲: 100~ $2 \times 10^7$ 、理論段数: 10,000段/本、充填剤材質: スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径:  $10 \mu m$ ) の3本直列を用いることにより測定される。

【0017】又、ウレタン (メタ) アクリレート系樹脂 [A] のガラス転移温度 [TMA (熱機械的分析) 法により測定] としては、 $0^\circ C$  以下が好ましく、更には $-20^\circ C$  以下が好ましい。 $0^\circ C$  を越えると硬化収縮が大きく、粘着性が低くなり好ましくない。

【0018】本発明で使用する炭素数6以上の脂肪族又は脂環族アルキルアクリレート [B] としては、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ステアシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート等が挙げられ、中でもイソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレートが好適に用いられる。

【0019】上記ウレタン (メタ) アクリレート系樹脂

[A] と脂肪族又は脂環族アルキルアクリレート [B] の配合量については、[A] : [B] が10:90~95:5であることが好ましく、更には50:50~80:20であることが好ましい。[A] の配合量が上記範囲未満では密着性が悪くなり、一方[A] の配合量が上記範囲を越えると塗工性が悪くなり、実用上問題が起こる。

【0020】本発明では、更に接着性の向上等を目的として、前記[B]以外にエチレン性不飽和単量体を使用することも可能である。その中でも、単官能 (メタ) アクリレートが有効で、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、 $n$ -ブチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノールエチレンオキシサイド変性 ( $n=2$ ) (メタ) アクリレート、ノニルフェノールプロピレンオキシサイド変性 ( $n=2, 5$ ) (メタ) アクリレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、フルフリル (メタ) アクリレート、カルビトール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0021】その他アクリル酸のミカエル付加物あるいは2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルも挙げられる。アクリル酸のミカエル付加物としては、アクリル酸ダイマー [下記(3)式]、メタクリル酸ダイマー、アクリル酸トリマー [下記(4)式]、メタクリル酸トリマー、アクリル酸テトラマー [下記(5)式]、メタクリル酸テトラマー等が挙げられる、中でもアクリル酸ダイマーが好ましい。

【0022】



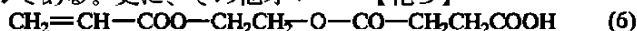
【0023】又、2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルとは、特定の置換基をもつカルボン酸であり、例えば2-アクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル [下記(6)式]、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル [下記(7)式]、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル

酸モノエステル〔下記(8)式〕、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル等が挙げられ、好ましくは2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステルである。更に、その他オ\*

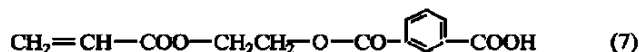
\*リゴエステルアクリレート〔下記(9)式〕も挙げることができる。

【0024】

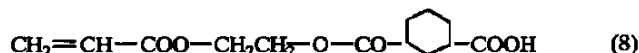
【化3】



【化4】



【化5】



【化6】



【0025】又、本発明では、前記単官能(メタ)アクリレート以外に2官能(メタ)アクリレート、3官能以上の(メタ)アクリレートも併用可能である。2官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0026】3官能以上の(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、水酸基を含有しない単官能(メタ)アクリレートが好ましく、更には、分子量が100~300程度の該アクリレートが好ましい。

【0027】かかるエチレン性不飽和単量体を併用する時の配合量は、脂肪族又は脂環族アルキルアクリレート※50

※[B]に対して2~50重量%、特に、5~30重量%が好ましい。かかる配合量が2重量%未満では、併用効果に乏しく、50重量%を越えると接着性の低下や相溶性の悪化を招き好ましくない。

【0028】本発明では、更に光重合開始剤を併用することが好ましく、該光重合開始剤としては、光の作用によりラジカルを発生するものであれば特に限定されず、具体的には、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサソソ、2-クロルチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、2, 4-ジメチルチオキサソソ、イソプロピルチオキサソソ、カンファーキノン、ジベンゾスベロン、2-エチルアンスラキノ、4', 4''-ジエチルイソフタロフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、α-アシロキシムエステル、アシルホスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9, 10-フェナンスレンキノ、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン等が挙げられ、中でもベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル

ケトン、ベンゾイルイソプロピルエーテル、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンが好適に用いられる。

【0029】かかる光重合開始剤の配合量については、ウレタン(メタ)アクリレート系樹脂[A]と脂肪族又は脂環族アルキル(メタ)アクリレート[B]の合計100重量部に対して、1~10重量部であることが好ましく、より好ましくは2~5重量部である。かかる配合量が1重量部未満では紫外線硬化の場合の硬化速度が極めて遅くなり、10重量部を越えても硬化性は向上せず無駄である。

【0030】更に、光重合開始剤の助剤としてトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、2,4-ジエチルチオキサゾン、2,4-ジイソプロピルチオキサゾン等を併用することも可能である。

【0031】又、上記のウレタン(メタ)アクリレート系樹脂[A]、脂肪族又は脂環族アルキル(メタ)アクリレート[B]や光重合開始剤以外にも、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤、レベリング剤、安定剤、補強剤、艶消し剤等を配合することも可能である。更に、架橋剤として、熱により架橋を引き起す作用をもつ化合物、具体的にはエポキシ化合物、アジリシン化合物、メラミン化合物、イソシアネート化合物、キレート化合物等も使用できる。

【0032】粘着付与性化合物として、ロジン類、ロジンエステル化合物、ピネン系ポリマー、水添石油樹脂、炭化水素樹脂、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール等の添加も差し支えない。又、溶剤も適宜配合することができ、かかる溶剤としては酢酸エチル、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、ブタノール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、セロソルブ類、ジアセトンアルコール等が挙げられ、ウレタン(メタ)アクリレート系樹脂[A]と脂肪族又は脂環族アルキル(メタ)アクリレート[B]の合計量に対して、1~50重量%程度添加することが可能である。

【0033】本発明の粘着剤組成物は、通常基材シート等に塗布されて粘着シートや粘着テープ等として実用に供されることが多く、基材に塗布後、活性エネルギー線照射によって硬化され粘着性が発現させられる。

【0034】塗布する基材としては、ポリ塩化ビニル、ポリブテン、ポリブタジエン、ポリウレタン、エチレン

-酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリビロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルペンテン、ポリブチレンテレフタレート等の透明フィルムが挙げられ、特に自動車ボディの塗膜の保護フィルム用途にはポリエチレンフィルムや、耐候剤やその他の添加剤が配合されたポリエチレンフィルム等が、半導体ウエハのバックグラインド工程での凹凸面の表面保護用途や、ダイシング工程での、エキスパンドが必要な用途に用いる場合には、柔軟性、延伸性に優れるポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の透明或いは活性エネルギー線透過が可能な着色フィルムが好適に用いられる。

【0035】該エネルギー線としては、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線等の光線、X線、 $\gamma$ 線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等が利用できるが、硬化速度、照射装置の入手のし易さ、価格等から紫外線照射による硬化が有利である。又、活性エネルギー線照射に続いて80~200℃程度の温度で加熱処理することもできる。紫外線照射硬化させる方法としては、150~450nm波長域の光を発する高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ等を用いて、100~3000mJ/cm<sup>2</sup>程度照射すればよい。

【0036】本発明の粘着剤組成物は再剥離性を有しているので、金属板、ガラス板、プラスチック板、樹脂塗装面等の表面の保護シートあるいは一時的な固定用シートとしての粘着シートとして広く使用することができる。

【0037】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、実施例中「%」、「部」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を表す。

【0038】以下の要領でウレタン(メタ)アクリレート系樹脂[A]を製造した。

・ウレタンアクリレート樹脂(A-1)

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート100.0g(0.45モル)、水添ポリブタジエンポリオール(平均分子量2343、ヨウ素価21、水酸基価47.9KOHmg/g)359g(0.15モル)及び水添ポリブタジエンポリオール(平均分子量1740、ヨウ素価21、水酸基価64.5KOHmg/g)266.6g(0.15モル)を仕込み、90℃で反応させ、残存イソシアネート基が1.4%となった時点で、温度を70℃に下げ、4-ヒドロキシブチルアクリレート43.5g(0.3モル)を加え反応させ、残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート樹脂(A-1)〔ガラス転移温度-30℃、平均分子量14,000〕を得た。

## 【0039】・ウレタンアクリレート樹脂(A-2)

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート120.0g(0.54モル)、水添ポリブタジエンポリオール(平均分子量2267、ヨウ素価21、水酸基価49.5KOHmg/g)833.6g(0.36モル)を仕込み、90℃で反応させ、残存イソシアネート基が1.6%となった時点で、温度を70℃に下げ、2-ヒドロキシエチルアクリレート43.8g(0.38モル)を加え反応させ、残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート樹脂(A-2)〔ガラス転移温度-25℃、平均分子量13,000〕を得た。

## 【0040】・ウレタンアクリレート樹脂(A-3)

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート112.9g(0.60モル)、水添ポリブタジエンポリオール(平均分子量2343、ヨウ素価21、水酸基価47.9KOHmg/g)468.6g(0.20モル)及び水添ポリブタジエンポリオール(平均分子量1740、ヨウ素価21、水酸基価64.5KOHmg/g)348.0g(0.20モル)を仕込み、90℃で反応させ、残存イソシアネート基が1. \*

〔表1〕

|      | 〔A〕          |        | 〔B〕  |        |
|------|--------------|--------|------|--------|
|      | 種類           | 含有量(部) | 種類   | 含有量(部) |
| 実施例1 | A-1          | 70     | B-1  | 30     |
| " 2  | A-2          | 70     | B-2  | 30     |
| " 3  | A-3          | 70     | B-3  | 30     |
| " 4  | A-1          | 80     | B-2  | 20     |
| " 5  | A-2          | 80     | B-1  | 20     |
| " 6  | A-3          | 80     | B-2  | 20     |
| " 7  | A-1          | 70     | B-3  | 30     |
| 比較例1 | A-1          | 70     | B'-1 | 30     |
| " 2  | A-1          | 70     | B'-2 | 30     |
| " 3  | ポリイソブチレン系粘着剤 |        | 100  |        |

【0044】次いで、未処理ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(厚さ50μ)に、得られた組成物を膜厚25μとなるようにアプリケーションにて塗布し、卓上UV照射装置(岩崎電気社製、「コンペア式卓上照射装置」)にて80W/cm(高圧水銀ランプ)×13cmH×1.5m/min×Pass(積算3000mJ/cm<sup>2</sup>)の条件下で紫外線照射して硬化させ粘着剤シートを得た。

【0045】かかる粘着剤シートについて、以下の評価をした。結果を表2に示す。

(粘着性) SUS研磨板に上記粘着剤シートを貼り付け2kgローラーにて2往復、30分後の180度剥離試験(g/25cm)を行った。 ※

〔表2〕

\* 8%となった時点で、温度を70℃に下げ、カプロラクトン変性アクリレート(ダイセル化学社製「プラクセルFA-IDDM」)93.3g(0.405モル)を加え反応させ、残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、ウレタンアクリレート樹脂(A-3)〔ガラス転移温度-25℃、平均分子量16,000〕を得た。

【0041】又、脂肪族又は脂環族アルキル(メタ)アクリレート〔B〕としては、下記を用いた。

(B-1): オクチルアクリレート

(B-2): イソデシルアクリレート

(B-3): シクロヘキシルアクリレート

(B'-1): フェノキシエチルアクリレート

(B'-2): トリプロピレングリコールジアクリレート

【0042】実施例1~7、比較例1~3

上記のウレタン(メタ)アクリレート系樹脂〔A〕、脂肪族又は脂環族アルキル(メタ)アクリレート〔B〕を表1に示す如き配合量で混合し、更に光重合開始剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、「ダロキュア1173」)4部加えて、紫外線硬化型粘着剤組成物を得た。

【0043】

※【0046】(保持力) SUS研磨板に上記粘着剤シートを貼り付け面積が25mm×25mmになるように貼着し、40℃、65%RHの条件下にて1kgの荷重をかけて、JISZ0237に準拠して24時間後の保持力(ズレmm)を測定した。

【0047】(耐候性) 粘着性測定に使用したシートについて、サンシャインウエザーメーター照射1000時間後の外観を以下の基準で、又、粘着性(g/25mm)を前記同様に評価した。

○: 色調の変化がほとんど無い

△: 若干黄色味を帯びている

×: 著しく変色している

【0048】

|      | 粘着性<br>(g/25mm)   | 保持力<br>(N/mm) | 耐候性 |             |
|------|-------------------|---------------|-----|-------------|
|      |                   |               | 外観  | 粘着性(g/25mm) |
| 実施例1 | 1250              | 0.00          | ○   | 1200        |
| 〃 2  | 1300              | 0.00          | ○   | 1250        |
| 〃 3  | 1500              | 0.05          | ○   | 1400        |
| 〃 4  | 1350              | 0.00          | ○   | 1300        |
| 〃 5  | 1500              | 0.00          | ○   | 1450        |
| 〃 6  | 1500              | 0.05          | ○   | 1300        |
| 〃 7  | 1400              | 0.05          | ○   | 1350        |
| 比較例1 | 白濁し相分離が起こったため測定せず |               |     |             |
| 〃 2  | 400               | 0.5           | △   | 100         |
| 〃 3  | 900               | 0.05          | ×   | 30>         |

## 【0049】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー硬化型粘着剤組成物は、水添ポリブタジエンポリオール（a1）とポリイソシアネート（a2）との反応物の末端イソシアネート基含有化合物に、水酸基含有（メタ）アクリレート（a3）を反応させて得られる、特定構造のウレタン \*

\*（メタ）アクリレート系樹脂〔A〕と、炭素数6以上の脂肪族又は脂環族アルキル（メタ）アクリレート〔B〕を含んでなるため、基材との接着力と耐候性のバランスに優れており、自動車ボディ用の保護フィルム用途や、ポリエステルフィルム、金属、ガラス等の各種基材からなる物品の保護フィルム用として有用である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 秋山 護  
大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合  
成化学工業株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 4J040 FA141 FA142 FA291 FA292  
KA13 MA10 MB03 NA16



DERWENT-ACC-NO: 2003-204052

DERWENT-WEEK: 200320

*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Active energy radiation-curable pressure-sensitive adhesive composition containing urethane (meta)acrylate resin and alkyl (meth)acrylate is used for manufacture of pressure-sensitive adhesive films for surface protection

INVENTOR: AKIYAMA M; MATSUNAMI H ; SUZUKI H

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO[NISY]

PRIORITY-DATA: 2001JP-114982 (April 13, 2001)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO          | PUB-DATE         | LANGUAGE |
|-----------------|------------------|----------|
| JP 2002309185 A | October 23, 2002 | JA       |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO        | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO       | APPL-DATE      |
|---------------|-----------------|---------------|----------------|
| JP2002309185A | N/A             | 2001JP-114982 | April 13, 2001 |

INT-CL-CURRENT:

| TYPE | IPC DATE |
|------|----------|
|------|----------|

CIPP

C09J4/02 20060101

CIPS

C09J175/14 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2002309185 A

#### BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A novel active energy radiation-curable pressure-sensitive adhesive composition (P) contains a urethane (meth)acrylate type resin (A) and an aliphatic or alicyclic alkyl (meth)acrylate (B) having a carbon number greater than or equal to 6.

DESCRIPTION - A novel active energy radiation-curable pressure-sensitive adhesive composition (P) contains a urethane (meth)acrylate type resin (A) (I) and an aliphatic or alicyclic alkyl (meth)acrylate (B) having a carbon number greater than or equal to 6. (A) is synthesized by first making a hydrogenated polybutadiene polyol (a1) react with a polyisocyanate compound (a2), and secondly making an isocyanate group terminated compound obtained in the preceding step react with a hydroxyl group-containing (meth)acrylate (a3).

R1 = residue except both terminal urethane bonds of (a1);

R2 = residue except both terminal urethane bonds of (a2);

R3 = residue except a urethane bond of (a3); and

n = integer of 2-5.

USE - The composition is used for the manufacture of pressure-sensitive adhesive films for surface protection of various kinds of substrates e.g. metals, glass and/or polyester films, particularly automobile bodies.

ADVANTAGE - The composition exhibits pressure-sensitive

adhesive properties by being curable by irradiation of an active energy radiation like UV radiation.

TITLE-TERMS: ACTIVE ENERGY RADIATE CURE PRESSURE  
SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION CONTAIN  
URETHANE META ACRYLATE RESIN ALKYL  
METHO MANUFACTURE FILM SURFACE  
PROTECT

DERWENT-CLASS: A14 A25 A81 G03

CPI-CODES: A04-F06E6; A11-C02B; A12-A05B1; G03-B02D1;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 018 ;  
G1069 G1025 G0997 D01  
F28 F26 D11 D10 D50 D95  
H0204; G1843\*R D01 F73;  
P1592\*R F77 D01; M9999  
M2017; M9999 M2153\*R;  
M9999 M2813; M9999  
M2824; M9999 M2073; L9999  
L2391; L9999 L2073; K9869  
K9847 K9790;

Polymer Index [1.2] 018 ;  
B9999 B4988\*R B4977  
B4740; K9869 K9847 K9790;  
Q9999 Q6677 Q6644; K9552  
K9483; K9529 K9483; K9574  
K9483; K9676\*R; N9999  
N5721\*R; Q9999 Q9234  
Q9212; Q9999 Q9289 Q9212;  
ND01;

Polymer Index [1.3] 018 ; D01  
D11 D10 D13\*R D26 D12  
D53 D51 D58 D63 F89 F41;

A999 A179 A157; A999 A771;  
K9869 K9847 K9790;

Polymer Index [2.1] 018 ;  
P0839\*R F41 D01 D63;  
S9999 S1285\*R;

Polymer Index [2.2] 018 ;  
Q9999 Q9234 Q9212; Q9999  
Q9289 Q9212; N9999  
N5721\*R; K9574 K9483;  
K9676\*R;

Polymer Index [3.1] 018 ;  
G0828 G0817 D01 D02 D12  
D10 D51 D54 D56 D58 D84  
R00806 129411; H0000;  
M9999 M2153\*R; M9999  
M2324; M9999 M2722  
M2711; H0191; P0328;  
P0339;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2003-052390